

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005642

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-085232  
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

22. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 5 2 3 2

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

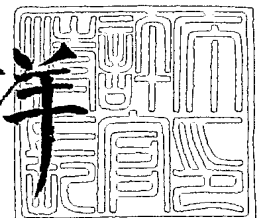
J P 2 0 0 4 - 0 8 5 2 3 2

出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人科学技術振興機構

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P2425JST  
【提出日】 平成16年 3月23日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都杉並区荻窪 3 - 4 7 - 8  
    【氏名】 鯉沼 秀臣  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区榎が丘 1 4 - 3 - 4.0 7  
    【氏名】 松本 祐司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都世田谷区瀬田 1 - 1 6 - 2 4  
    【氏名】 高橋 竜太  
【特許出願人】  
    【識別番号】 503360115  
    【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構  
【代理人】  
    【識別番号】 100082876  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 平山 一幸  
    【電話番号】 03-3352-1808  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100069958  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 海津 保三  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 031727  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0316160

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

基板上に、目的物質と、この目的物質との間で共晶を形成し且つ化合物を形成しない物質でなるフラックスと、からなるアモルファス薄膜を堆積し、この基板を上記目的物質とフラックスの共晶温度以上の温度で、且つ、上記目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することを特徴とする、固相フラックスエピタキシー成長法。

## 【請求項 2】

基板上に目的物質を堆積し、この目的物質上に、この目的物質との間で共晶を形成し且つ化合物を形成しない物質で成るフラックスを堆積し、この基板を上記目的物質とフラックスの共晶温度以上の温度で、且つ、上記目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することを特徴とする、固相フラックスエピタキシー成長法。

## 【請求項 3】

前記フラックスの量は、成長しようとする前記目的物質から成る薄膜の膜厚に応じ、上記目的物質とフラックスとの組成比が、共晶点組成比になるように決定することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

## 【請求項 4】

前記目的物質は、Bi を構成元素に含む多元系酸化物であり、前記フラックスは、上記 Bi を構成元素に含む多元系酸化物との間で共晶を形成し、且つ、化合物を形成しない物質で成るフラックスであることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

## 【請求項 5】

前記 Bi を構成元素に含む多元系酸化物は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$  又は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  の内の何れかであり、前記フラックスは、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$  系の 3 元組成のフラックスであることを特徴とする、請求項 4 に記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

## 【請求項 6】

前記 Bi を構成元素に含む多元系酸化物が  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  であり、前記  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$  系の 3 元組成のフラックスは、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  であることを特徴とする、請求項 5 に記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

## 【請求項 7】

前記基板は、単結晶基板、または単結晶薄膜で覆われた基板であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

## 【請求項 8】

前記単結晶基板または単結晶薄膜は、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Si、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{MgO}$  または  $\text{NdGaO}_3$  の内の何れかであることを特徴とする、請求項 7 に記載の固相フラックスエピタキシー成長法。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】固相フラックスエピタキシー成長法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を成長できる固相フラックスエピタキシー成長法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、Bi（ビスマス）を構成元素に含む多元系酸化物単結晶薄膜が、次世代の不揮発性強誘電体メモリー材料として注目を集めている。Biを構成元素に含む多元系酸化物は一般に大きな自発誘電分極を有し、また、分極方向を繰り返し反転しても、その誘電特性の劣化が極めて少ないためである。また、Biを構成元素に含む多元系酸化物は一般にペロブスカイト型結晶構造を有しているため、多くの物質上にエピタキシー成長でき、その結果、欠陥が少なく、従って、VLSI（Very Large Scale Integrated Circuit）レベルの集積度を有する、強誘電体超高集積不揮発性メモリー用単結晶薄膜材料として期待されているからである。Biを構成元素に含む多元系酸化物の内でも、特に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、自発分極の大きさが優れて大きいため、その分極メカニズムや、単結晶薄膜の製造方法が精力的に研究されている（非特許文献1及び2参照）。

## 【0003】

ところで、薄膜を上記のような超高集積デバイス用材料として使用できるためには、転移（dislocation）や結晶粒界（grain boundary）と言った欠陥密度が少なく、かつ、原子レベルで平坦な表面を有する、すなわち結晶完全性の高い薄膜が必要である。このため、従来から、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、レーザーアブレーション法、或いはスパッタリング法と言った気相成長法を用いた、結晶完全性の高い薄膜の製造技術が研究されてきた。

しかしながら、気相成長法は本来、非熱平衡状態での成長法であるため、エピタキシー成長条件を完全に満たす場合を除いて、結晶粒界の発生や転移の発生を無くすことは困難であり、また、原子レベルで平坦な表面を得ることは困難である。

## 【0004】

このため本発明者らは、固相と液相と気相とを共存させた状態で結晶成長する、Tri-Phase Epitaxy 法を開発した（非特許文献3参照）。この方法は、基板表面に、目的物質との間に共晶を形成し、かつ目的物質と化合物を形成しない物質（フラックスと呼ぶ）を積層し、このフラックス上に気相成長法により、目的物質を供給しながらエピタキシー成長させる方法である。この方法は、目的物質とフラックスとの共晶状態を利用して、熱平衡状態に近い状態でエピタキシー成長させるものであり、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有する薄膜を基板上に成長させることができる。また、本発明者らは、この方法を用いて、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した、Biを構成元素に含む多元系酸化物の製造に成功した（特許文献1参照）。

## 【0005】

【非特許文献1】Takeshi Kijima, et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) p. 127-130

【非特許文献2】X. Q. Pan, et al., APPLIED PHYSICS LETTERS VOL. 83, No. 12, 22 September 2003 pp. 2315-2317

【特許文献1】特願2003-144085

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

ところで、Tri-Phase Epitaxy 法は、フラックスと目的物質との共晶状態を利用してエピタキシー成長するものであるが、気相、液相及び固相の共存状態を必要とし、特許文献1の実施例に見られるように、成膜装置内で、フラックス及び結晶基板を高温に保ちなが

ら気相成長する必要がある。基板温度を高温の一定温度に保持しながら成膜できる成膜装置は一般に製造のスループットが小さいか、スループットが大きい装置はコストが高い。このため、Tri-Phase Epitaxy 法は、製造コストが高いという課題があった。

#### 【0007】

上記課題に鑑み本発明は、バルク結晶に匹敵する結晶完全性を有する薄膜を製造でき、かつ、製造コストが低い、固相フラックスエピタキシー法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明者らは、目的物質とフラックス物質とを堆積した後の固相反応によって、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を基板上にエピタキシー成長できることを見だし、本発明に到達した。

上記目的を達成するため、本発明の固相フラックスエピタキシー成長法は、基板上に、目的物質と、目的物質との間で共晶を形成し且つ化合物を形成しない物質でなるフラックスと、からなるアモルファス薄膜を堆積し、この基板を目的物質とフラックスの共晶温度以上、且つ、目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することを特徴とする。

また、本発明の固相フラックスエピタキシー成長法は、基板上に目的物質を堆積し、この目的物質上に、目的物質との間で共晶を形成し且つ化合物を形成しない物質で成るフラックスを堆積し、この基板を目的物質とフラックスの共晶温度以上の温度で、且つ、目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することを特徴とする。

#### 【0009】

上記フラックスの量は、成長しようとする目的物質から成る薄膜の膜厚に応じ、目的物質とフラックスとの組成比が、共晶点組成比になるように決定することが好ましい。

#### 【0010】

この方法によれば、目的物質の薄膜が基板上にエピタキシー成長し、この薄膜上にフラックス物質が偏析する。偏析したフラックス物質を除去することにより、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有したエピタキシー単結晶薄膜が得られる。

この現象は、目的物質とフラックスとの固相反応、すなわち固相拡散によって共晶状態が形成され、共晶状態は液相状態であることから、目的物質のエピタキシー成長条件が熱平衡状態のエピタキシー成長条件に近くなり、その結果、薄膜であるにもかかわらず、バルク結晶と同程度の結晶完全性を有したエピタキシー薄膜が得られると考えられる。

#### 【0011】

上記目的物質は、Bi を構成元素に含む多元系酸化物であればよく、そのフラックスは、Bi を構成元素に含む多元系酸化物との間で共晶を形成する物質、かつ、Bi を構成元素に含む多元系酸化物と化合物を形成しない物質から成るフラックスであればよい。

Bi を構成元素に含む多元系酸化物は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$  または  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  であっても良く、フラックスは、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$  系の 3 元組成のフラックスであっても良い。

Bi を構成元素に含む多元系酸化物が  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  である場合に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$  系の 3 元組成のフラックスは、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  であっても良い。

上記基板は、単結晶基板または単結晶薄膜で覆われた基板であれば好ましい。

上記単結晶基板または単結晶薄膜は、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Si、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{MgO}$  または  $\text{NdGaO}_3$  であっても良い。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明の方法によれば、薄膜であるにもかかわらず、バルク結晶と同程度の結晶完全性を有したエピタキシー薄膜が得られる。また、目的物質とフラックスとの共晶状態を、成膜時ではなく、成膜後の固相反応によって生じさせるものであるから、基板を高温に保持する成膜装置を必要としない。基板を高温に保持する成膜装置を必要としないので、例え

ば、低温CVD装置を用いて一括して大量に成膜することができ、また、熱処理専用の大型の熱処理装置を用いて一括して大量に熱処理できる。その結果、製造コストを下げることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

初めに、本発明の第1の実施の形態を説明する。

先ず、目的とする薄膜を構成する物質、すなわち目的物質に最適なフラックスを選択する。フラックスは、目的物質と共晶を形成し、かつ、目的物質と化合物を形成しない物質であれば何でも良い。

次に、単結晶基板或いは単結晶薄膜で被覆された基板を成膜装置に配置し、目的物質とフラックスが混合したアモルファス薄膜を堆積する。この際、目的物質の量とフラックスの量は、目的物質とフラックス物質との共晶点組成比にすることが好ましく、目的物質の必要とする膜厚に応じて、フラックスの量を適宜選択する。また、成膜時の温度は、特に制御する必要はなく、例えば、温度制御無しの室温で成膜しても良い。

【0014】

成膜方法は、例えば、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法を用いる場合には、上記アモルファス薄膜を構成する金属元素の有機金属ガス、及びその他の原料ガスの流量を上記アモルファス薄膜の組成比に応じて制御してやればよい。また、スパッタリング法を用いる場合には、上記アモルファス薄膜の組成比を有するターゲットを用いればよい。レーザーアブレーション法を用いる場合は、上記アモルファス薄膜の組成を有するターゲット、或いは目的物質の組成を有するターゲットとフラックスの組成を有するターゲットとを交互にアブレーションしても良い。

【0015】

次に、目的物質とフラックス物質が混合したアモルファス薄膜を堆積した基板を、熱処理装置に配置して共晶点以上の温度で、且つ、目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理する。この工程によれば、アモルファス薄膜の目的物質とフラックス物質が固相拡散によって相互に拡散し、Gibbsの自由エネルギーが最小になる混合状態となる。Gibbsの自由エネルギーが最小になる混合状態は、目的物質とフラックス物質が相互に分離した共晶状態であり、共晶状態は液相状態である。液相状態で目的物質が基板にエピタキシー成長する。目的物質が液相状態でエピタキシー成長するので、このエピタキシー成長条件は、液相エピタキシーと同様な熱平衡条件に近い成長条件である。従って、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を成長することができる。

【0016】

続いて、熱処理装置から基板を取り出し、目的物質薄膜上に偏析したフラックスを、例えば化学物質により溶解して除去する。化学物質は、フラックスの種類によるが、フラックスは目的物質と化合物を形成しない物質であるので容易に除去することができる。

【0017】

次に、本発明の第2の実施形態を説明する。

本発明の第2の実施形態は、第1の実施形態における、目的物質とフラックス物質が混合したアモルファス薄膜の代わりに、目的物質から成る薄膜とフラックス物質から成る薄膜を積層して堆積する点のみが異なる。この場合にも、共晶点以上の温度で、且つ、目的物質の融点温度またはフラックスの融点温度のうち、どちらか低い方の融点温度未満の温度で熱処理することによって、目的物質とフラックス物質が固相拡散によって相互に拡散し、Gibbsの自由エネルギーが最小になる混合状態となる。Gibbsの自由エネルギーが最小になる混合状態は、目的物質とフラックス物質が相互に分離した共晶状態であり、共晶状態は液相状態である。液相状態で目的物質が基板にエピタキシー成長する。目的物質が液相状態でエピタキシー成長するので、このエピタキシー成長条件は、液相エピタキシーと同様な熱平衡条件に近い成長条件である。従って、薄膜でありながらバルク結

晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を成長することができる。

#### 【実施例 1】

##### 【0018】

次に、第 1 の実施の形態について具体的な実施例を説明する。

目的物質が  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  であり、フラックスが  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  である場合を例に取り説明する。

第 1 の実施形態の方法により、 $\text{SrTiO}_3$  (001) 面基板を用いて、レーザーアブレーション法にて成膜した。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  焼結体からなるターゲットと、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  焼結体から成るターゲットを交互にアブレーションし、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜換算で約 300 nm、及び  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜換算で約 300 nm を堆積し、アモルファス薄膜を得た。成膜時の基板温度は室温であり、また、成膜中の酸素の欠損を補うため、0.5 Torr の酸素雰囲気中でレーザーアブレーションした。熱処理は、熱処理専用の熱処理炉を用いて、大気中、1000℃、12時間で行った。また、アモルファス薄膜の表面を  $\text{SrTiO}_3$  基板で覆って熱処理した。また、熱処理炉からの取り出しは、1000℃の熱処理炉から室温の大気中に急冷して取り出した。また、従来方法と比較するため、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  フラックスを使用しないことのみが異なる  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜を作製した。

##### 【0019】

図 1 は、上記固相エピタキシー法によって作製した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。図 1 (a) は固相エピタキシー法によって作製した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像で、図 1 (b) は比較のために作製した従来法による  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。

図 1 (a) において、丸い粒子は偏析した  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粒子で、この粒子の下地が  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜である。図からわかるように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面は極めて平坦であり、このことは、結晶粒 (grain) が存在せず、薄膜全体にわたって単結晶であることを示している。また、図 1 (b) において、楕円型の小さな粒子は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の結晶粒であり、従来方法では多結晶体となり、結晶完全性の高い薄膜が得られないことを示している。

##### 【0020】

図 2 は、上記固相エピタキシー法によって作製した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面の形状を示す AFM (Atomic Force Micrometer) 像である。

図において、ステップ状の平面は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の原子面である。また、AFM による高さ測定の結果、ステップ間隔は  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の半原子層間隔に相当することがわかった。図から、各原子面は原子レベルで平坦であり、原子面が半原子層間隔で連なっていることから、固相エピタキシー法によって作製した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面は原子レベルで平坦であることがわかる。

以上の結果から、第 1 の実施の形態の方法によれば、結晶完全性が極めて高い単結晶薄膜が得られることがわかる。

#### 【実施例 2】

##### 【0021】

次に、第 2 の実施の形態について具体的な実施例を説明する。

目的物質が  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  であり、フラックスが  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  である場合を例に取り説明する。

第 2 の実施の形態の方法により、 $\text{SrTiO}_3$  (001) 面基板を用いて、レーザーアブレーション法にて成膜した。基板温度 700℃、酸素圧 0.5 Torr の雰囲気中で、基板上に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  焼結体からなるターゲットをアブレーションして約 300 nm の  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜を堆積した。引き続き、基板温度 500℃、酸素圧 0.5 Torr の雰囲気中で、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜上に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  焼結体から成るターゲットをアブレーションして約 300 nm の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜を堆積した。熱処理は、熱処理専用の熱処理炉を用い、10 Torr の酸素雰囲気中で、800℃、12時間で行った。また、熱処理後の試料の取り出しは、800℃の熱処理炉から室温の大気中に急冷して取り出し



た。また、従来方法と比較するため、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  フラックスを使用しないことのみが異なる、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜を作製した。

#### 【0022】

図3は、上記固相エピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。図3(a)は固相エピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像であり、図3(b)は比較のために作製した従来法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。

図3(a)からわかるように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面は極めて平坦であり、このことは、結晶粒 (grain) が存在せず、薄膜全体にわたって単結晶であることを示している。また、図3(b)において、黒い部分は、薄膜に開いた穴であり、従来方法では結晶完全性の高い薄膜が得られないことを示している。また、実施例1と同様に、AFM像により表面形状を測定したが、図2と同様の像が得られ、このことから、第2の実施の形態の方法によっても原子レベルで平坦な表面が得られることがわかった。

#### 【0023】

図4は上記固相エピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜のX線回折 (XRD) パターンを示す図である。図4(a)は固相エピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜のXRDパターンを、図4(b)は比較のために作製した従来法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜のXRDパターンを示す。●はペロブスカイト型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の回折ピークを、○は $\text{SrTiO}_3$  基板の回折ピークを、×は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  のペロブスカイト型以外の相の回折ピークを示す。

図4(a)では、ペロブスカイト型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の回折ピークと $\text{SrTiO}_3$  基板のピークのみが観測されることから、固相エピタキシー法によれば、ペロブスカイト型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  相のみが形成されることがわかる。一方、図4(b)では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  のペロブスカイト型以外の相の回折ピークが観測されることから、従来法では、単層からなる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜を形成することが困難であることがわかる。

#### 【0024】

図5は、上記固相エピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜のX線ロックンクカーブ・パターンを示す図である。図5(a)は固相エピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜のX線ロックンクカーブ・パターンであり、図5(b)は比較のために測定した、従来法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜のX線ロックンクカーブ・パターンである。測定に用いた回折ピークはペロブスカイト型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (0014) 面回折ピークである。

図5(a)から、固相エピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の半値幅は約 $0.186^\circ$ と極めて狭く、単結晶であることを示している。一方、図5(b)から、従来法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の半値幅は $0.286^\circ$ と大きく、多結晶体であることがわかる。

以上の結果から、第2の実施の形態の方法によれば、結晶完全性が極めて高い単結晶薄膜が得られることがわかる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0025】

本発明の固相フラックスエピタキシー成長法によれば、薄膜でありながらバルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を成長できるので、例えば、強誘電体薄膜の成長にこの方法を用いれば、VLSI用強誘電体不揮発性メモリーの薄膜材料として使用することができる。また、大量生産が可能な固相反応法であるので、製造コストを下げるができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0026】

【図1】第1の実施の形態の固相エピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。

【図2】第1の実施の形態の固相エピタキシー法によって作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

薄膜の表面の形状を示す A F M (Atomic Force Micrometer) 像である。

【図 3】第 2 の実施の形態の固相エピタキシー法によって作製した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の表面形状を示す走査電子顕微鏡像である。

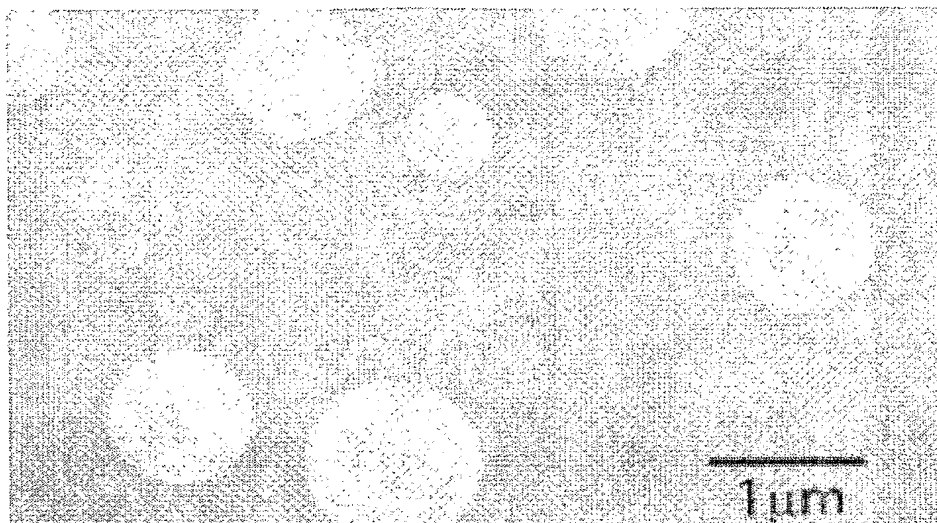
【図 4】第 2 の実施の形態の固相エピタキシー法によって作製した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の X 線回折パターンを示す図である。

【図 5】第 2 の実施の形態の固相エピタキシー法によって作製した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の X 線ロックングカーブ・パターンを示す図である。

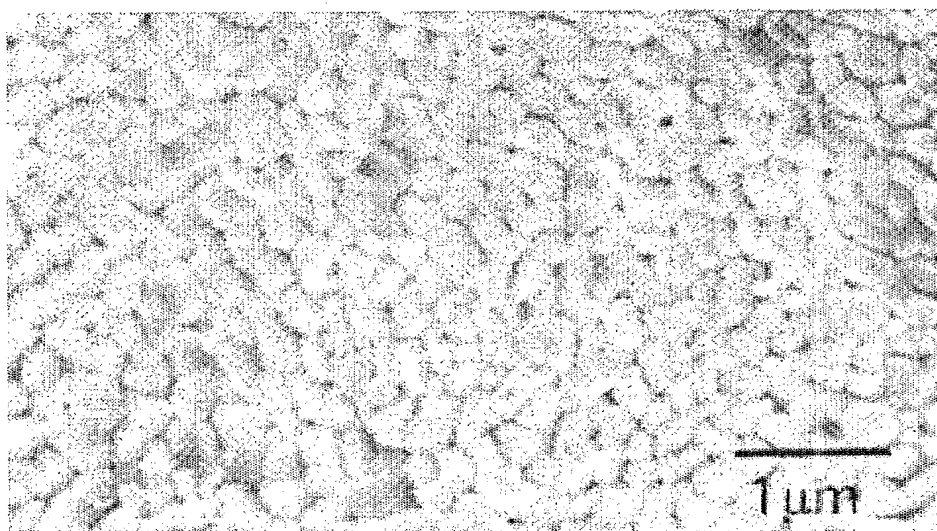
【書類名】 図面

【図 1】

( a )



( b )



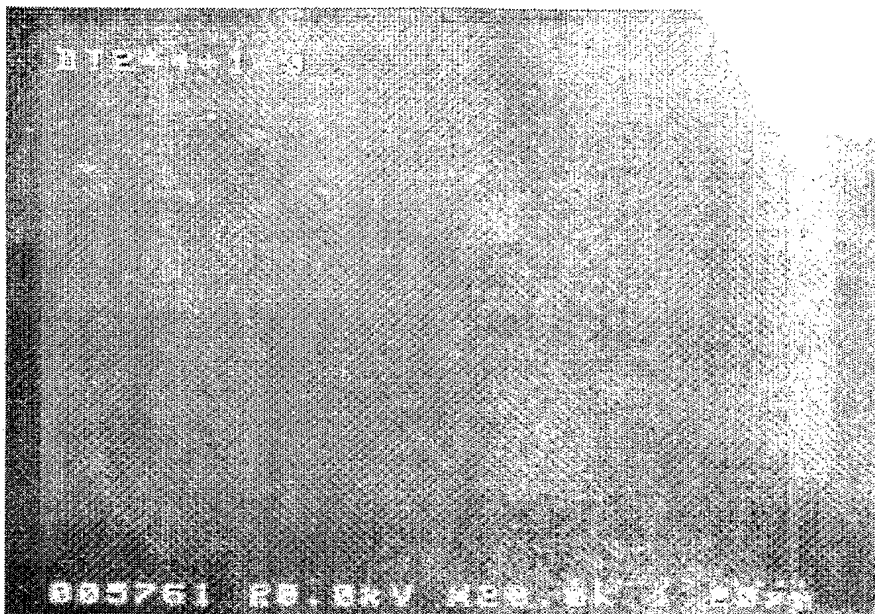
【図 2】



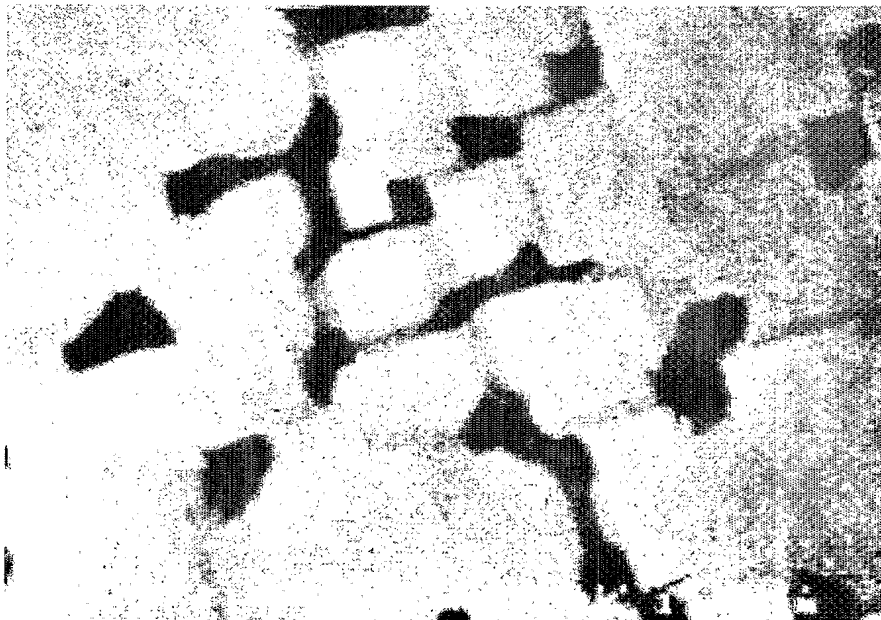
500 μm × 500 μm

【図 3】

(a)



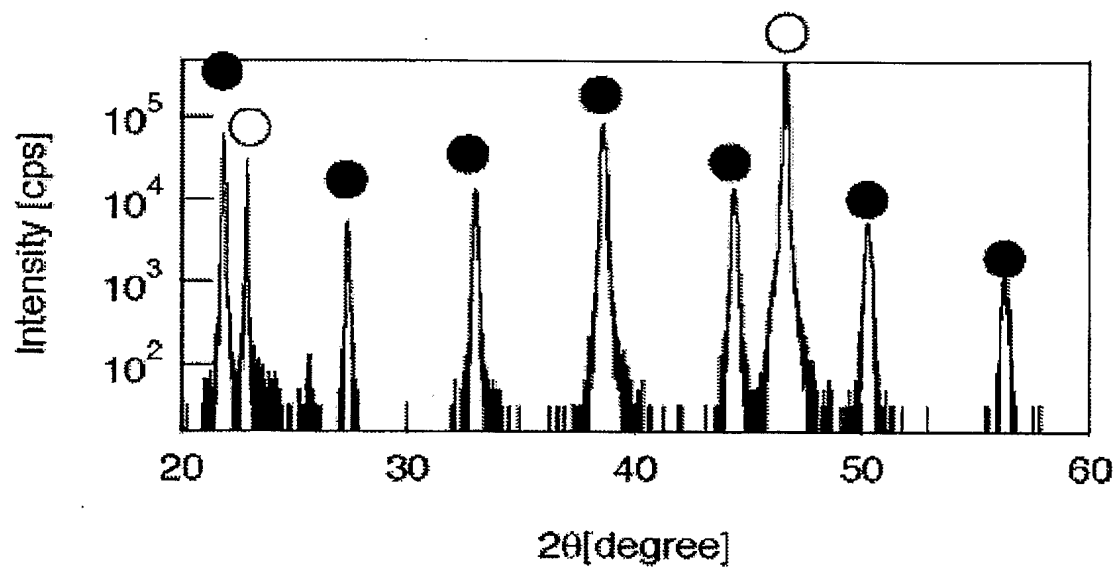
(b)



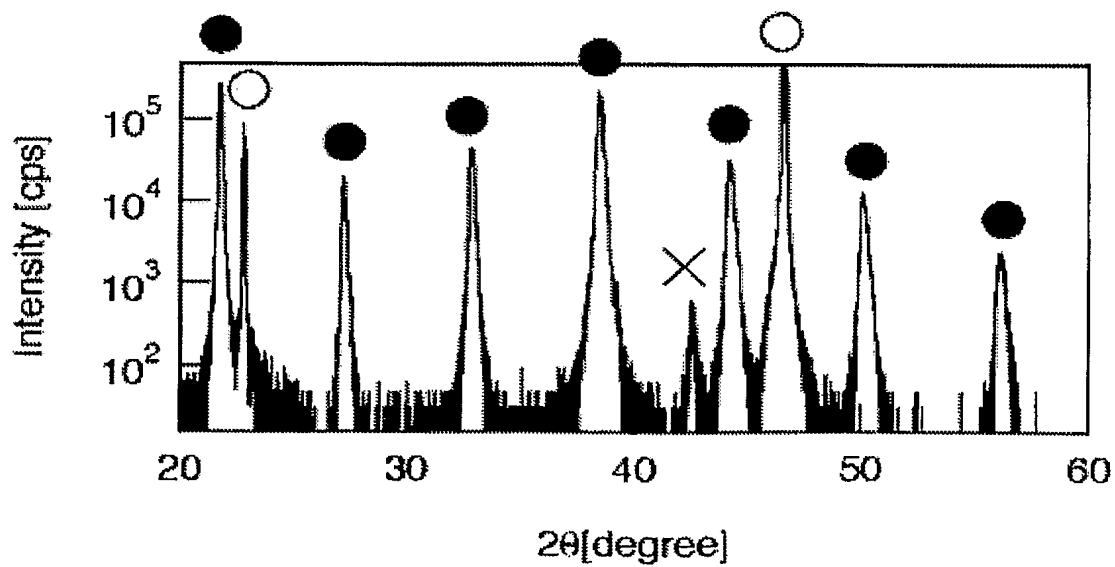
1.2 μm

【図 4】

(a)

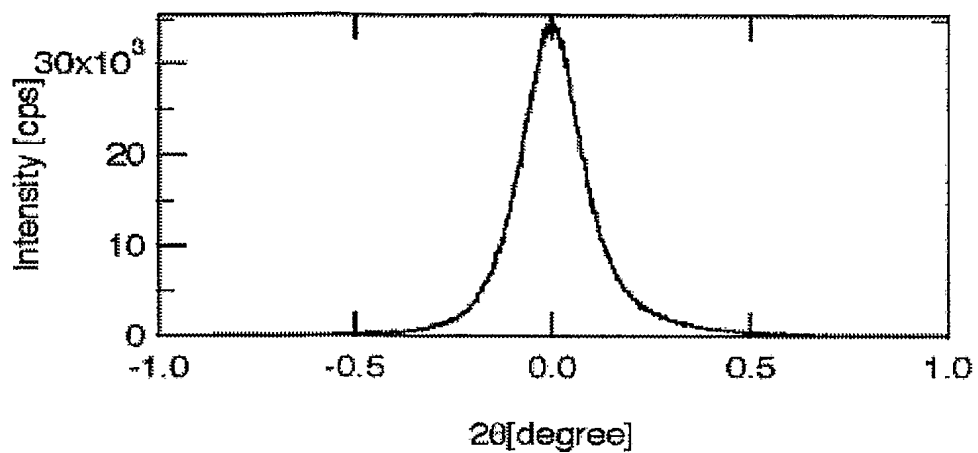


(b)

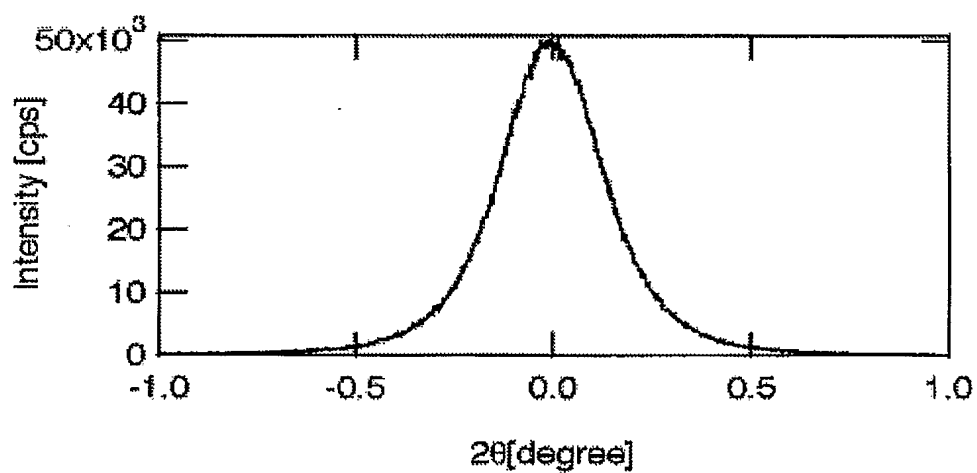


【図 5】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 バルク結晶に匹敵する結晶完全性を有した薄膜を製造でき、かつ、製造コストが低い、固相フラックスエピタキシー成長法を提供する。

【解決手段】 基板上に、目的物質との間で共晶を形成し且つ化合物を形成しない物質からなるフラックスと、目的物質とからなるアモルファス薄膜を低温で堆積し、この基板を目的物質とフラックスの共晶温度以上、且つ、目的物質或いはフラックスの何れか低い方の融点未満の温度で熱処理する。固相反応、すなわち固相拡散によって、目的物質とフラックスが混合し、共晶状態の液相となり、液相からエピタキシー成長する。

【選択図】 図 2



特願 2 0 0 4 - 0 8 5 2 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 3 3 6 0 1 1 5 ]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号  
氏 名 独立行政法人 科学技術振興機構
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 4 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号  
氏 名 独立行政法人科学技術振興機構